

CASTELLANOS M. & CO
ABOGADOS
Calle 94A No. 7A-09
Bogotá D.C.

89
89

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-099771- -00007-0000

Fecha: 2010-07-29 14:42:47 Dep. 2620 DIR NUEVASCR
Tra 11 PATENTEIYII Lve. 379 FASENACIONALII
Act 444 RESPUESTAREQUE Folios: 21

Señora
Jefe de la División de Nuevas Creaciones
Superintendencia de Industria y Comercio
Ministerio de Comercio, Desarrollo Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: Expediente No. **04.099.771**

Solicitud de Patente PCT entrada fase nacional para: **PROCESO PARA EL
RETIRO DE OXIDOS DE NITROGENO**

Solicitante: **UHDE GMBH**

RESPUESTA A EXAMEN DE FONDO

LUIS PATIÑO LEIVA, mayor de edad, identificado y domiciliado como aparece al pie de mi firma, en atención a su oficio No. **5516** notificado el **30** de abril de 2010 atentamente me permito dar respuesta al mismo de la siguiente manera:

Claridad de la solicitud

Presento un nuevo texto descriptivo en donde se corrigen los errores de traducción y transcripción citados por el señor examinador. Así entonces, se debe quedar por superada la objeción por claridad.

Adicionalmente en la reivindicación 1 del nuevo pliego reivindicatorio se incluye una etapa adicional d) por la cual se indica que es posible modificar el orden de adición de los agentes reductores o introducirlos en una sola etapa, de conformidad con la sugerencia del examinador y con la divulgación hecha en la descripción.

También se eliminaron los guiones incluidos en las expresiones "NO_x-" y "N₂O-".

Por otra parte, para dar mayor claridad a la expresión "*en por lo menos una cantidad requerida para la completa reducción de NO_x*", el solicitante especifica en la descripción:

80
90

CASTELLANOS M. & CO
ABOGADOS
Calle 94A No. 7A-09
Bogotá D.C.

"La cantidad de agente reductor que contiene nitrógeno requerida para la completa reducción del NO_x es aquella cantidad de agente reductor que contiene nitrógeno que es necesaria para reducir la proporción de NO_x en la mezcla de gases a un contenido residual de menos de 1 ppm."

Así entonces, la descripción y reivindicaciones indican la condición necesaria para el proceso en cuanto a la reducción completa del NO_x .

Evaluación del Nivel Inventivo

El oficio No. 5516 establece que el documento D3 (JP09000884) es el más cercano a la invención y que la única diferencia que existe entre dicho documento y la presente invención es que en ésta última no se propone la incorporación de alcoholes como agentes reductores.

El solicitante respetuosamente manifiesta su desacuerdo con la anterior afirmación. El documento D3 se discute en la descripción de la presente invención en donde también se presentan ensayos comparativos que demuestran la ventaja sorprendente del método de la invención con respecto a D3. Por ejemplo, en la página 2, segundo y tercer párrafo, se hace referencia al documento JP-A-09/000884 haciendo énfasis en que la invención presenta una solución sencilla con excelentes conversiones para el retiro de NO_x y N_2O a bajas temperaturas. También en la página 6, segundo párrafo, se indica que la cantidad de agente reductor según la invención es muy pequeña comparada con valores reportados en la literatura citando, por ejemplo, la figura 4 de D3. Adicionalmente, en la tabla de la página 14 de la descripción y párrafos segundo y tercero de la misma página se muestra cómo una reducción completa de NO_x conlleva un alto grado de remoción de N_2O y que aún bajas concentraciones de NO_x residual inhiben el retiro de N_2O .

Mientras que D3 enseña la remoción de NO_x y N_2O de gases de proceso por medio de reducción química con amoníaco e hidrocarburos o monóxido de carbono, dicho documento no enseña la adición de una cantidad de amoníaco (agente reductor de NO_x) en una cantidad tal que permita una reducción (casi) completa de NO_x . En los ejemplos que presenta D3 se reporta una remoción de cerca del 80% de NO_x y entre el 60-80% de N_2O . La cantidad de amoníaco como agente reductor en los ejemplos de D3 está muy por debajo de la necesaria para obtener un contenido residual de NO_x , después de la

reducción, de 10 ppm o menos. Además, la proporción molar entre N_2O y agente reductor de N_2O es 1:1 o aún mayor.

En el proceso de conformidad con la invención se encontró que mediante la remoción de todo o casi todo ($<10\text{ppm}$ o $<1\text{ppm}$) el NO_x mediante reducción química con un agente reductor que contiene nitrógeno (por ejemplo, amoníaco), sorprendentemente el grado de reducción química de N_2O con un agente reductor químico (por ejemplo, hidrocarburo) se incrementa considerablemente. Dicho incremento en la reducción de N_2O es muy superior al que un experto en el arte hubiese esperado.

Lo anterior se ilustra en detalle en los ejemplos de la tabla de la página 14 de la descripción. En dicha tabla se puede ver que los ejemplos comparativos 1 y 3 con algún contenido de NO_x después de la reducción con amoníaco, la eficiencia de la reducción de N_2O con hidrocarburos es mucho menor que la eficiencia de los ejemplos 2 y 4 en donde se obtuvo una reducción de todo el NO_x con amoníaco. Esto demuestra que es posible, si se seleccionan apropiadamente las condiciones para la remoción de NO_x , obtener un grado de reducción de N_2O que es muy superior al reportado en D3 (60-80%) cuando se usa sólo una pequeña cantidad de agente reductor para N_2O (ver página 2, párrafos 4 y 5). La pequeña cantidad de agente reductor para N_2O se presenta en la página 5, sexto párrafo y página 6, primer párrafo.

Así pues, la principal diferencia en las características técnicas de las invenciones en cuestión es la reducción completa de NO_x mediante un agente reductor que contiene nitrógeno en una primera etapa del proceso. Dicha diferencia resulta en un efecto sorprendente en la reducción N_2O mediante un hidrocarburo con respecto al arte previo. La ventaja en cuanto a la mejorada remoción de N_2O gracias a la completa reducción de NO_x mediante un agente reductor que contiene nitrógeno no había sido sugerida por D3 ni tampoco por D1 o D2 y, por lo tanto, no existía ninguna sugerencia en el estado de la técnica que llevara al técnico medio a modificar los procesos existentes de la manera reivindicada por mi representada. Además, los resultados sorprendentes obtenidos por el solicitante no habrían sido esperados por el técnico medio toda vez que superan ampliamente los datos reportados en la literatura.

De los anteriores argumentos se desprende que la invención tal y como se reivindica no había sido sugerida con anterioridad y que los sorprendentes resultados obtenidos no pudieron ser esperados por un técnico medio que partiera de los documentos citados

3

83
93



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Espacio reservado para el adhesivo de radicación

FORMULARIO ÚNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

①

SOLICITUD DE:

☐ Corrección de Error Material

☒ Modificación a una solicitud

②

Nombre: UHDE GMBH

Dirección: Friedrich-Uhde-Strasse 15
44141 Dortmund, Alemania

Domicilio: Dortmund
Alemania

Lugar de Constitución: Alemania

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: LUIS PATIÑO LEYVA

Dirección: Calle 94A No. 7A-09, Bogotá D.C.

Teléfono: 756 07 70 Fax: 755 01 58

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

2.930.616

TPA

2698

④

Número de Expediente:

04.099.771

⑤

Descripción de la corrección o modificación solicitada:

Presento nuevo texto descriptivo y nuevo capítulo reivindicatorio al cual solicito se conceda el privilegio de patente.

⑥

Comprobante de pago No.

10 - 54,596

Fecha

06/07/2010

⑦

Anexos:

☒

Comprobante de pago de la tasa.

☐

Poderes si fuere el caso, junto con la sustitución de los mismos a mi favor.

☐

Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas

☒

Nuevos capítulo reivindicatorio y descripción

⑧

NOMBRE

LUIS PATIÑO LEIVA

FIRMA

CC 2.930.616 de Bogotá - TPA 2698 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página - LPL/zca P20168

29 JUL. 2010

20168
97

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 54,596
FECHA : JULIO 6 DE 2010



***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	130820760	06/07/2010	3,580,800.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE NOBALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LENAS COMERCIALES	114,000.00
		TOTAL :	\$ 114,000.00

SON: CIENTO CATORCE MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Proceso para el retiro de óxidos de nitrógeno

La invención se relaciona con un proceso para reducir el contenido de óxidos de nitrógeno en gases libres o gases de proceso.

En muchos procesos, por ejemplo, procesos de combustión o la preparación industrial de ácido nítrico, se forma un gas libre cargado con monóxido de nitrógeno NO, dióxido de nitrógeno NO₂ (referido conjuntamente como NO_x) y también óxido nitroso N₂O. Aunque el NO y el NO₂ se han conocido hace tiempo como compuestos que tienen relevancia ecotóxicamente (lluvia ácida, formación de polución) y son sometidos en el mundo entero a límites en cuanto a sus máximas emisiones permisibles, el óxido nitroso se ha movido en años recientes incrementadamente en el foco de la protección ambiental, debido a que contribuye en una considerable extensión a la degradación del ozono estratosférico y al efecto invernadero. Existe consecuentemente, por razones de protección ambiental, una urgente necesidad de soluciones técnicas que permitan que las emisiones de óxido nitroso sean eliminadas conjuntamente con las emisiones de NO_x.

Existen numerosas posibles vías de retirar N₂O y NO_x separadamente, y éstas pueden combinarse en una vía apropiada en procesos de dos etapas.

Se conoce a partir de EP-A-393,917 que los óxidos de nitrógeno pueden retirarse de los gases mediante amonio y catalizadores seleccionados de zeolita. Sin embargo, este documento describe únicamente la reducción de NO_x mediante amonio. Las zeolitas propuestas son de los tipos USY, beta y

ZSM-20, las cuales tienen grandes poros y una relación específica de dióxido de silicio: óxido de aluminio.

Se conoce a partir de Chem. Commun. 2000, 745-6 que el N_2O puede reducirse selectivamente en forma catalítica mediante metano en presencia de exceso de oxígeno y presencia de una zeolita cargada de hierro del tipo beta (BEA).

La JP-A-09/000,884 divulga un proceso para la reducción del contenido de N_2O y NO , donde amonio, alcoholes y/o hidrocarburos se usan como agente reductor y zeolitas del tipo de pentasil o mordenite se usan como catalizador.

Partiendo de este arte previo, la presente invención proporciona un proceso simple pero extremadamente económico el cual proporciona excelentes conversiones tanto para el retiro de NO_x como para el retiro de N_2O a bajas temperaturas de operación.

Se ha encontrado sorprendentemente que en la reducción de N_2O de los gases que contienen NO_x , el NO_x tiene un efecto inhibitor en el retiro de N_2O y que la mejorada reducción de N_2O ocurre cuando el NO_x se ha reducido completamente.

La invención proporciona un proceso para reducir el contenido de NO_x y N_2O en gases, en particular en gases de proceso y gases libres, el cual comprende las medidas:

- a) adición de por lo menos un agente reductor que contiene nitrógeno, en particular amonio, al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O

en por lo menos la cantidad requerida para la completa reducción del NO_x ,

- b) adición de un hidrocarburo, de monóxido de carbono, de hidrógeno o de una mezcla de una pluralidad de estos gases al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O para la reducción del N_2O y
- c) introducción de la mezcla de gases en por lo menos una zona de reacción a temperaturas hasta de 450°C que contiene uno o más zeolitas cargadas de hierro, preferiblemente zeolitas cargadas de hierro que contienen canales elaborados de anillos de doce miembros, en particular zeolitas cargadas de hierro cuyos canales se elaboran de anillos de doce miembros, muy particularmente preferiblemente zeolitas cargadas de hierro del tipo BEA o FAU.

Para llevar a cabo el proceso de la invención, el gas que contiene N_2O y NO_x se mezcla primero con un agente reductor que contiene nitrógeno e hidrocarburos o monóxido de carbono y/o hidrógeno y se pasa subsecuentemente sobre la(s) zeolita(s) cargada(s) de hierro a una temperatura de menos de 450°C para retirar N_2O y NO_x , en cada caso por reducción.

De acuerdo con la característica a) del proceso de la invención, el agente reductor que contiene nitrógeno es agregado en por lo menos la cantidad requerida para la completa reducción del NO_x . Para el propósito de la presente descripción, la cantidad de agente reductor que contiene nitrógeno requerida para la completa reducción del NO_x es aquella cantidad de agente reductor que contiene nitrógeno que es necesaria para reducir la proporción de NO_x en la mezcla de gases a un contenido residual de menos de 1 ppm.

Es posible emplear cualesquiera compuestos que contienen nitrógeno como agentes reductores, que sean capaces de reducir NO_x . Ejemplos de dichos agentes reductores son hidrógeno, compuestos de nitrógeno, por ejemplo, azanes, derivados de hidroxil de azanes y además aminas, oximas, carbamatos, urea o derivados de urea.

Ejemplos de azanes son hidracina y en particular amonio.

Un ejemplo de un derivado de hidroxil de azanes es hidroxilamina.

Ejemplos de aminas son las aminas alifáticas primarias tales como metilamina.

Un ejemplo de un carbamato es carbamato de amonio.

Ejemplos de derivados de urea son ureas N,N' -sustituídas tal como urea N,N' -dimetil. Ureas y derivados de urea se usan preferiblemente en la forma de soluciones acuosas.

De acuerdo con la característica b) del proceso de la invención, el hidrocarburo, el monóxido de carbono y/o el hidrógeno son agregados para reducir el N_2O . Estos agentes reductores se agregan en la cantidad requerida para la reducción del N_2O . Para el propósito de la presente descripción, esto significa aquella cantidad de agente reductor que es necesaria para reducir el N_2O en la mezcla de gases ya sea completamente o a una deseada concentración final.

En general, la temperatura en la zona de reacción es de desde 200 hasta 450°C, preferiblemente desde 250 hasta 450°C.

La reducción del contenido de NO_x y N_2O se efectúa preferiblemente en presencia de un solo catalizador que consiste esencialmente de una o más zeolitas cargadas de hierro.

Cuando más de uno y diferentes catalizadores de zeolita se usan, éstos pueden mezclarse el uno con el otro o arreglarse en series. El último arreglo es particularmente ventajoso cuando la zeolita más cercana a la entrada cataliza especialmente la reducción de NO_x mediante un agente reductor que contiene nitrógeno y/o la zeolita más cercana a la salida cataliza especialmente la reducción de N_2O .

En esta vía, el contenido de NO_x en la primera zona de zeolita puede reducirse particularmente rápida y completamente, en forma tal que la subsiguiente zeolita puede llenar completamente su función de reducir el N_2O , debido a que el N_2O , el cual tiene un efecto adverso en la reducción de N_2O ha sido completamente retirado antes de entrar dentro de la segunda zona.

Los agentes reductores usados para el propósito de la invención para el NO_x son agentes reductores que contienen nitrógeno, en particular amonio, y aquellos usados para el N_2O son hidrocarburos, hidrógeno, monóxido de carbono o sus mezclas, por ejemplo, gas de síntesis.

La cantidad agregada de agente reductor, para reducir el N_2O depende esencialmente del grado deseado de retiro del N_2O y del tipo de agente reductor usado. Cuando se usan hidrocarburos tales como metano o propano,

la cantidad requerida es de alrededor de 0,2 - 1 mol de hidrocarburo/1 mol de N_2O a reducirse. Se da preferencia a cantidades de 0,2 - 0,7 mol de hidrocarburo/1 mol de N_2O a reducirse, en particular 0,2 - 0,5 mol de hidrocarburo/1 mol de N_2O a reducirse.

Esta cantidad es muy pequeña comparada con otros valores reportados en la literatura (ver, por ejemplo, la figura 4 en JP-A-90/00,884). El hecho de que nunca se alcanza un alto grado de retiro de N_2O puede explicarse por la completa reducción de NO_x , tal como se proporciona de acuerdo con la invención. Ésta es una gran ventaja del proceso de la invención puesto que, en particular a altos grados de retiro de N_2O , la economía del proceso es sensible para los costos del agente reductor agregado.

Por supuesto, lo que se ha dicho con respecto a las cantidades de los agentes reductores usados aplica únicamente al caso donde la reducción de los óxidos de nitrógeno a ser retirados no está sujeta a otras restricciones, por ejemplo restricciones cinéticas. Dichas restricciones son conocidas por aquellos expertos en el arte. Consecuentemente, una dada reacción redox siempre requiere de una cierta temperatura mínima y de un mínimo tiempo de residencia en el lecho del reactor. Consecuentemente, la reducción de NO_x mediante N_2O procede tan rápido que las restricciones cinéticas de la reacción se han solucionado aún para velocidades ($> 50\,000\text{ h}^{-1}$) a temperaturas tan bajas como 200°C , aunque la reducción de N_2O , por ejemplo usando metano, procede hasta terminación solo a temperaturas significativamente más altas (> 30000) y menores velocidades de espacio (alrededor de $10\,000\text{ h}^{-1}$).

Sin embargo, también hay un límite superior para la temperatura en el proceso de la invención. Consecuentemente temperaturas excesivamente altas ($> 450^\circ\text{C}$) efectúan una parcial oxidación del agente reductor agregado mediante

el oxígeno presente en el gas libre, en forma tal que ya no está disponible para reducir el NO_x y el N_2O . Esto aplica particularmente para el agente reductor que contiene nitrógeno agregado. La reducción de NO_x no es entonces completa, lo cual resulta en que también se inhibe la reducción de N_2O .

Agentes reductores particularmente preferidos para N_2O son los hidrocarburos saturados o sus mezclas, por ejemplo, metano, etano, propano, butano, gas de síntesis o LPG.

Se da una muy particular preferencia al metano. Se usa, en particular, en combinación con una zeolita cargada de hierro del tipo BEA.

La cantidad de agente reductor que contiene nitrógeno agregada tiene que seleccionarse en forma tal de ser suficiente para la completa reducción del NO_x . En el caso de amonio, la cantidad estequiométricamente requerida para el completo retiro del NO_x es 1,33 (8/6) mol de amonio por un mol de NO_x . Se ha encontrado que cuando se incrementa la presión o las temperaturas de reacción decrecen, la cantidad de amonio requerida para el completo retiro de NO_x cae del valor antes mencionado 1,33 mol a 0,9 mol.

Una menor proporción de amonio puede también consumirse en la reducción de N_2O , en forma tal que algunas veces una correspondientemente mayor cantidad de amonio tiene que usarse para la completa reducción de NO_x , por ejemplo hasta 1,5 mol de amonio por un mol de NO_x .

Los catalizadores usados son las arriba definidas zeolitas cargadas de hierro o mezclas de zeolitas cargadas de hierro.

Se ha encontrado sorpresivamente que una muy eficiente reducción de N_2O puede llevarse a cabo mediante dichos catalizadores cuando el NO_x se ha reducido completamente.

Bajo las condiciones del proceso aquí descritas, el agente reductor que contiene nitrógeno actúa principalmente como un agente reductor para NO_x y los hidrocarburos, monóxido de carbono y/o hidrógeno actúan selectivamente para reducir el N_2O presente en el gas.

La configuración de la zona de reacción puede escogerse libremente para el propósito de la invención. Puede, por ejemplo, localizarse en un reactor de tubo o reactor de canasta radial. La vía en la cual los agentes reductores gaseosos son introducidos dentro de la corriente de gas a ser tratada puede también escogerse libremente para el propósito de la invención, en la medida en que ésta es la corriente superior de la dirección de flujo de la zona de reacción. Esto se puede efectuar, por ejemplo, en la corriente superior de la línea de entrada del recipiente para el lecho catalizador o justo antes del lecho. Los agentes reductores pueden introducirse en forma de gases o en forma de un líquido o solución acuosa que vaporiza en la corriente de gas a ser tratada.

El orden de adición de los agentes reductores para NO_x y para N_2O puede escogerse libremente. Consecuentemente, el orden de las etapas a) y b) puede intercambiarse o ambos tipos de agente reductor pueden introducirse en una etapa.

Los catalizadores usados para el propósito de la invención son conocidos por aquellos expertos en el arte y pueden contener aditivos conocidos per se, por ejemplo, enlazantes.

Un catalizador o un componente catalizador para la oxidación de cualquier material no tratado o parcialmente oxidado del grupo que consiste de uno o más hidrocarburos, preferiblemente CH_4 o C_3H_8 y además CO y H_2 pueden integrarse en el catalizador o localizarse corrientes abajo o conectarse en otra vía.

Los catalizadores usados de acuerdo con la invención están preferiblemente basados en zeolitas dentro de las cuales el hierro ha sido introducido mediante un intercambio de iones de estado sólido. Para este propósito, es usual iniciar de zeolitas de amonio comercialmente disponibles y las apropiadas sales de hierro (por ejemplo $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) y se mezcla esto intensivamente uno con otro mediante medios mecánicos en un molino de bolas a temperatura ambiente. (Turek y otros; Appl. Catal., 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Estas publicaciones se incorporan aquí expresamente a modo de referencia. Los polvos de catalizador obtenidos son calcinados subsecuentemente en aire a temperaturas en el rango de desde 400 a 600°C en un horno de mufla. Después de la calcinación, las zeolitas que contienen hierro son lavadas intensivamente en agua destilada y se filtran y secan. Las zeolitas que contienen hierro obtenidas en esta vía son tratadas finalmente con los enlazantes apropiados y mezclados y, por ejemplo, extruídos para formar cuerpos catalizadores cilíndricos adecuados enlazantes son todos los enlazantes usados usualmente; los más frecuentemente usados de éstos son los silicatos de aluminio tal como caolín.

De acuerdo con la presente invención, las zeolitas que pueden usarse están cargadas con hierro. El contenido de hierro basado en la masa de zeolita puede ser de hasta 25%, pero es preferiblemente desde 0,1 a 10% (hierro calculado como Fe_2O_3).

Detalles precisos del desarrollo o estructura de estas zeolitas se proporcionan en el Atlas de Tipos de Estructura de Zeolita, Elsevier, 4 Edición revisada 1996, la cual se incorpora aquí expresamente a modo de referencia.

Las zeolitas que son particularmente preferidas de acuerdo con la invención son del tipo FAU y en particular del tipo BEA.

El gas cargado con óxidos de nitrógeno se pasa usualmente sobre el catalizador a una velocidad de espacio de desde 200 a 200 000 h⁻¹, preferiblemente desde 5 000 a 100 000 h⁻¹, basado en el volumen de catalizador.

Aquí, la velocidad de espacio es el volumen de mezcla de gases por hora dividido por el volumen de catalizador. La velocidad de espacio puede ajustarse consecuentemente vía la rata de flujo del gas y/o vía la cantidad de catalizador.

El proceso de la invención se lleva a cabo generalmente a una presión en el rango de desde 1 a 50 bar, preferiblemente desde 1 a 25 bar, con una mayor presión de operación reduciendo el consumo de agentes reductores, formación de productos colaterales y escape.

La introducción del agente reductor dentro del gas a ser tratado se efectúa mediante un aparato adecuado, por ejemplo una apropiada válvula de presión o boquillas configuradas apropiadamente.

El contenido de agua del gas de reacción está preferiblemente en el rango de < 25% en volumen, en particular en el rango de < 15% en volumen.

En general, una concentración de agua relativamente baja se prefiere, puesto que mayores contenidos de agua pueden hacer necesarias mayores temperaturas de operación. Esto puede, dependiendo del tipo de zeolita usado y el periodo de operación, exceder los límites de estabilidad hidro-térmica del catalizador y consecuentemente tiene que acomodarse al caso individual escogido.

La presencia de CO_2 y de otros constituyentes desactivadores del gas de reacción conocidos por aquellos expertos en el arte pueden también minimizarse donde sea posible, puesto que esto puede tener efectos adversos en el retiro de N_2O y NO_x .

El proceso de la invención también opera en presencia de O_2 , puesto que los catalizadores usados de acuerdo con la invención tienen apropiadas selectividades las cuales a temperaturas de < 450°C suprimen la reacción del agente reductor gaseoso, por ejemplo NN_3 con O_2 .

Todos estos factores influyentes y también la velocidad de espacio escogida sobre el catalizador tienen que tenerse en cuenta al escoger la apropiada temperatura de operación de la zona de reacción.

Las conversiones de N_2O y NO_x que pueden lograrse usando el presente proceso a bajas temperaturas de operación son virtualmente 100% para NO_x y preferiblemente > 70%, en particular > 80%, para N_2O . El proceso es consecuentemente superior al arte previo en términos de su desempeño, es

decir las conversiones que se consiguen de N_2O y NO_x , con respecto a los costos de operación y capital.

Como un resultado de la virtualmente completa reducción de NO_x , un particularmente alto grado de retiro de N_2O también se obtiene y un sorprendente bajo consumo del agente reductor para N_2O se logra, lo cual es una ventaja de la invención.

El proceso de la invención puede emplearse, en particular, en la producción de ácido nítrico, para gases libres de estaciones de potencia o para turbinas a gas. Los gases de proceso y gases libres que contienen óxidos de nitrógeno se obtienen en estos procesos, y los óxidos de nitrógeno pueden retirarse sin mucho costo de estos gases mediante el proceso aquí descrito.

En una modalidad del proceso de la invención, una mezcla de CH_4 y NH_3 se mezcla dentro de un gas que comprende óxidos de nitrógeno y los dos son alimentados conjuntamente dentro de un reactor que contiene una zeolita del tipo BEA cargada de hierro y sometido allí a retiro de óxido de nitrógeno. El gas libre purificado es descargado a la atmósfera. En lugar del mezclado previo de metano y amonio, los gases pueden también introducirse separadamente en el gas que contiene óxidos de nitrógeno antes de entrar al reactor.

Ejemplos

Los experimentos descritos abajo se llevaron a cabo en un laboratorio establecido e ilustran la invención.

El catalizador empleado fue un catalizador de zeolita cargado de hierro del tipo BEA el cual se usó como gránulos que tienen un tamaño de partículas de 0,7 – 1,4 mm.

Como aparato para reducir el contenido de N_2O en los ejemplos de abajo, se hace uso de un reactor de tubo que se cargó con una cantidad tal del catalizador de arriba, basado en la corriente de gas que fluye, que resulta una velocidad de espacio de $10\,000\text{ h}^{-1}$. La temperatura del gas a la entrada del reactor se estableció a 340°C por calentamiento. El análisis de la corriente de gas que entra y deja el aparato se llevó a cabo mediante un analizador de gas FTIR.

La composición de la mezcla de gases a ser tratada fue:

1500 ppm de N_2O ; 600 ppm de NO_x , 2,5% en volumen de O_2 , 0,4% de N_2O en N_2 .

Antes de que la corriente de gas entre al lecho del catalizador, se agregó amonio y metano o propano.

Dependiendo de las cantidades de agentes reductores agregados, las siguientes concentraciones residuales de N_2O y NO_x se obtuvieron en la salida del reactor:

Ejemplo	Cantidad de NH ₃ agregada	Cantidad de CH ₄ agregada	Cantidad de C ₃ H ₈ agregada	Concentración residual de N ₂ O	Concentración residual de NO _x
1	700 ppm	450 ppm	-	896 ppm	16 ppm
2	800 ppm	450 ppm	-	25 ppm	0 ppm
3	500 ppm	-	500 ppm	425 ppm	26 ppm
4	600 ppm	-	500 ppm	129 ppm	2 ppm

Como puede verse a partir de la tabla de arriba, un alto grado de retiro de N₂O se logró cuando la reducción de NO_x mediante la adición de NH₃ está completa, como es el caso en los ejemplos 2 y 4. Aún bajas concentraciones de NO_x residual, como se muestra en los ejemplos 1 y 3, inhiben el retiro de N₂O.

El proceso de la invención logra así altos grados de retiro de N₂O y NO_x a baja temperatura. La invención es consecuentemente sustancialmente superior al arte previo tal como se divulga en JP-A-90/00,884. Este documento reporta grados de retiro de N₂O de solamente alrededor de 60-80% a una temperatura significativamente superior de 450°C.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

1. Un proceso para reducir el contenido de NO_x y N_2O en gases, en particular en gases de proceso libres, que comprenden las medidas:
 - a) adición de por lo menos un agente reductor que contiene nitrógeno al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O en por lo menos la cantidad requerida para la completa reducción de NO_x ,
 - b) adición de un hidrocarburo en una cantidad de 0.2 a 0.7 moles de hidrocarburo por mol de N_2O al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N_2O para la reducción del N_2O ,
 - c) introducción de la mezcla de gases en por lo menos una zona de reacción a temperaturas hasta de 450°C que contiene una o más zeolitas cargadas de hierro, en donde
 - d) el orden de las etapas a) y b) puede intercambiarse o ambos tipos de agentes reductores pueden introducirse en una sola etapa.
2. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reductor que contiene nitrógeno es amoníaco.
3. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque la zona o zonas de reacción contiene una zeolita cargada de hierro que tiene canales elaborados de anillo de doce miembros.
4. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 3, caracterizado porque todos los canales de la zeolita cargada de hierro se desarrollan de anillos de doce miembros.
5. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 4, caracterizado porque la zeolita cargada de hierro es del tipo BEA o FAU.
6. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reductor que contiene nitrógeno es amoníaco y porque etano, propano, butano, gas de síntesis o LPG y en particular metano se usa como agente reductor para N_2O .
7. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 6, caracterizado porque la zeolita cargada de hierro del tipo BEA se usa como zeolita cargada de hierro.

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES**

Radicación No. 04-99771

Clasificación Internacional (IPC): B01D 53/86

Concepto Técnico No. 2209

Patente de Invención

☒

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Vía Nacional

☐

Vía PCT (fase nacional)

☒

Cap. I

☐

Cap. II

☒

No. Sol. Internacional

PCT/EP2003/02958

Fecha de Presentación Internal.

21 de marzo de 2003

Como resultado del examen definitivo, realizado con fundamento en el artículo 48 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

- 1.1. Descripción: Folios: 22 a 35
1.2. Reivindicaciones: Folios: 36 y 37
Folio: 77 (modificación)
1.3. Prioridad: 9 de abril de 2002, DE No. 10215605.0
1.4. Rta. del solicitante: Folios: 74 a 76

2. Objeto de la invención

- El Título de la solicitud es: "PROCESO PARA EL RETIRO DE OXIDOS DE NITROGENO" (Folio 1). Sin embargo, se recomienda la modificación de este como sigue:

"PROCESO PARA EL RETIRO COMPLETO DE NO_x y LA REDUCCION DE N₂O EN GASES LIBRES O DE PROCESO"

- La presente invención se relaciona con un proceso para reducir el contenido de óxidos de nitrógeno en gases libres o gases de proceso.

En la Reivindicación Independiente 1 se plantea un proceso para reducir el contenido de NO_x y N₂O en gases, en particular en gases de proceso libres, que comprende las medidas:

- a) Adición de por lo menos un agente reductor que contiene nitrógeno al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N₂O en por lo menos la cantidad requerida para la completa reducción del NO_x,
- b) Adición de un hidrocarburo en una cantidad de 0,2 a 0,7 moles de hidrocarburo por mol de N₂O, al gas que contiene NO_x y al gas que contiene N₂O para la reducción del N₂O,

**DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

Radiación No. 04-99771
Clasificación Internacional (IPC): B01D 53/88
Concepto Técnico No. 2209

Patente de Invención ☒ Patente de Modelo de Utilidad ☐
 Vía Nacional ☐ Vía PCT (fase nacional) ☒
 Cap. I ☐ Cap. II ☒

No. Sol. Internacional
Fecha de Presentación Interna: 21 de marzo de 2003
PCT/EP2002/02958

Como resultado del examen definitivo, realizado con fundamento en el artículo 48 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

- | | | |
|------|-----------------------------|---|
| 1.1. | <u>Descripción</u> | Folios: 25 a 35 |
| 1.2. | <u>Reivindicaciones</u> | Folios: 36 y 37 |
| 1.3. | <u>Figuras</u> | Folio: 77 |
| 1.4. | <u>Res. del solicitante</u> | 9 de abril de 2002, DE No. 1021560.0 (modificación) |

2. Objeto de la invención

• El título de la solicitud es: "PROCESO PARA EL RETIRO DE OXIDOS DE NITROGENO" (Folio 1). Sin embargo, se recomienda la modificación de este como sigue:

"PROCESO PARA EL RETIRO COMPLETO DE NOx Y LA REDUCCION DE N2O EN GASES LIBRES O DE PROCESO"

• La presente invención se relaciona con un proceso para reducir el contenido de óxidos de nitrógeno en gases libres o gases de proceso

En la Reivindicación independiente 1 se plantea un proceso para reducir el contenido de NOx y N2O en gases, en particular en gases de proceso, que comprende las etapas:

- a) Adición de por lo menos un agente reductor que contiene nitrógeno al gas que contiene NOx y al gas que contiene N2O en por lo menos la cantidad reducida para la completa reducción del NOx.
- b) Adición de un hidrocarburo en una cantidad de 0.2 a 0.7 moles de hidrocarburo por mol de N2O, al gas que contiene NOx y al gas que contiene N2O para la reducción del N2O.

- c) Introducción de la mezcla de gases en por lo menos una zona de reacción a temperaturas hasta de 450°C que contiene una o más zeolitas cargadas de hierro, en donde

El orden de las etapas a) y b) puede intercambiarse o ambos tipos de agentes reductores pueden introducirse en una sola etapa.

- En la descripción de la invención se afirma que en muchos procesos, por ejemplo, procesos de combustión o la preparación industrial de ácido nítrico, se forma un gas libre cargado con monóxido de nitrógeno NO, dióxido de nitrógeno NO₂ (referido conjuntamente como NO_x) y también óxido nitroso N₂O. aunque el NO y el NO₂ se han conocido hace tiempo como compuestos que tienen relevancia ecotóxicamente (lluvia ácida, formación de polución) y son sometidos en el mundo entero a límites en cuanto a sus máximas emisiones permisibles, el óxido nitroso se ha movido en años recientes de manera incrementada en el foco de la protección ambiental, debido a que contribuye en una considerable extensión a la degradación del ozono estratosférico y al efecto invernadero.

Existe consecuentemente, por razones de protección ambiental, una urgente necesidad de soluciones técnicas que permitan que las emisiones de óxido de nitroso sean eliminadas conjuntamente con las emisiones de NO_x.

- El objeto de la invención definido se catalogó como B01D 53/86, según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC).

3. De la solicitud de Patente (según el caso)

5.1 Descripción (artículo 28 D 486)

- Realizadas las modificaciones a la descripción según los requerimientos realizados con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486, se puede afirmar que cumple con los requisitos de claridad y divulgación completa de la invención.
- En conclusión, el capítulo descriptivo sí cumple con el requisito señalado en el artículo 28 de la Decisión 486.

5.2 Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

- Realizadas las modificaciones al capítulo reivindicatorio según los requerimientos establecidos con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486, dicho capítulo define la invención de manera clara, concisa y además está lo suficientemente sustentada por la descripción.
- En conclusión, el capítulo reivindicatorio sí cumple con el requisito de definición de la invención, claridad, concisión y sustento por la descripción de acuerdo el artículo 30 de la Decisión 486.

c) Introducción de la mezcla de gases en por lo menos una zona de reacción a temperaturas hasta de 450°C que contiene una o más zeolitas cargadas de hidrógeno, en donde

El orden de las etapas a) y b) puede intercambiarse o ambos tipos de agentes reductores pueden introducirse en una sola etapa.

En la descripción de la invención se afirma que en muchos procesos, por ejemplo, procesos de combustión o la preparación industrial de ácido nítrico, se forma un gas libre cargado con monóxido de nitrógeno NO, dióxido de nitrógeno NO₂ (referred conjuntamente como NO_x) y también óxido nítrico N₂O. Aunque el NO y el NO₂ se han conocido hace tiempo como compuestos que tienen relevancia ecológicamente (lluvia ácida, formación de polución) y son sometidos en el mundo entero a límites en cuanto a sus máximas emisiones permisibles, el óxido nítrico se ha movido en años recientes de manera incrementada en el foco de la protección ambiental, debido a que contribuye en una considerable extensión a la degradación del ozono estratosférico y al efecto invernadero.

Existe consecuentemente, por razones de protección ambiental, una urgente necesidad de soluciones técnicas que permitan que las emisiones de óxido de nitrógeno sean eliminadas conjuntamente con las emisiones de NO_x.

El objeto de la invención definido se catalogó como B01D 23/86, según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC).

3. De la solicitud de Patente (según el caso)

3.1 Descripción (artículo 28 D 486)

Realizadas las modificaciones a la descripción según los requerimientos establecidos con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486, se puede afirmar que cumple con los requisitos de claridad y divulgación completa de la invención.

En conclusión, el capítulo descriptivo sí cumple con el requisito señalado en el artículo 28 de la Decisión 486.

3.2 Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

Realizadas las modificaciones al capítulo reivindicatorio según los requerimientos establecidos con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486, dicho capítulo define la invención de manera clara, concisa y además está lo suficientemente sustentada por la descripción.

En conclusión, el capítulo reivindicatorio sí cumple con el requisito de definición de la invención, claridad, concisión y sustento por la descripción de acuerdo al artículo 30 de la Decisión 486.

4. Unidad de invención (artículo 25 D 486)

- El capítulo reivindicatorio define un invento en la categoría de proceso. Este proceso es para reducir el contenido de NO_x y N₂O en gases y por lo tanto, se identifica un único concepto común inventivo.
- En conclusión, el capítulo reivindicatorio sí cumple con el requisito de unidad de invención de acuerdo con el artículo 25 de la Decisión 486.

5. No es una invención (artículo 15 D 486 literal a)-f))

- El objeto de la invención sí se considera una invención en la categoría de procedimiento industrial.

6. Excepción a la patentabilidad (artículo 20 D486 literal a)-d)) (según causal)

- El capítulo reivindicatorio no contiene reivindicaciones exceptuadas de patentabilidad y por ello, ninguna se encuentra dentro del alcance de las excepciones señaladas en el artículo 20 de la Decisión 486 pudiendo ser patentables.

7. Reivindicaciones relativas a un uso o a un segundo uso (artículos 14 y 21 D 486)

- El capítulo reivindicatorio no contiene reivindicación alguna que aluda a un uso o segundo uso, antes bien, alude a un procedimiento industrial considerado como invención de acuerdo con el artículo 14 de la Decisión 486.

8. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el Estado de la Técnica es:

Fecha de presentación de la solicitud prioritaria: 9 de abril de 2002

- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud pero no se encontró alguno que afectara los requisitos de patentabilidad.

9. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

9.1 Novedad (artículo 16 D 486)

- Después de una revisión del estado de la técnica, no se encontró un solo documento que definiera un proceso de eliminación completa del NO_x y reducción suficiente del N₂O que implicara la adición de por lo menos un agente reductor que contiene nitrógeno, al gas que debe tratarse hasta una reducción completa de NO_x, la adición de un hidrocarburo en una cantidad tan baja como 0,2 a 0,7 moles de hidrocarburo por mol de N₂O y la introducción de la mezcla en una zona de reacción con temperaturas bajas como hasta 450°C y con zeolitas cargadas con hierro.

A. Unidad de invención (artículo 25 D 486)

- El capítulo reivindicativo define un invento en la categoría de proceso. Este proceso es para reducir el contenido de NO_x y NO en gases y por lo tanto, se identifica un único concepto con un inventivo.
- En conclusión, el capítulo reivindicativo al cumplir con el requisito de unidad de invención de acuerdo con el artículo 25 de la Decisión 486.

B. No es una invención (artículo 15 D 486 literal a)-(f))

- El objeto de la invención si se considera una invención en la categoría de procedimiento industrial.

C. Excepción a la patentabilidad (artículo 20 D 486 literal a)-(h)) (según causal)

- El capítulo reivindicativo no contiene reivindicaciones excepcionales de patentabilidad y por ello, ninguna se encuentra dentro del alcance de las excepciones señaladas en el artículo 20 de la Decisión 486 pudiendo ser patentables.

D. Reivindicaciones relativas a un uso o a un segundo uso (artículos 14 y 21 D 486)

- El capítulo reivindicativo no contiene reivindicación alguna que alude a un uso o segundo uso, antes bien, alude a un procedimiento industrial considerado como invención de acuerdo con el artículo 14 de la Decisión 486.

E. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el Estado de la Técnica es:

Fecha de presentación de la solicitud prioritaria: 9 de abril de 2002

- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud pero no se encontró alguno que afectara los requisitos de patentabilidad.

F. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D 486)

F.1. Novedad (artículo 16 D 486)

- Después de una revisión del estado de la técnica, no se encontró un solo documento que definiera un proceso de eliminación completa del NO_x y reducción suficiente del N₂O que implicara la adición de por lo menos un agente reductor que contenga nitrógeno, al gas que debe tratarse hasta una reducción completa de NO_x, la adición de un hidrocarburo en una cantidad tan baja como 0.2 a 0.7 moles de hidrocarburo por mol de N₂O y la introducción de la mezcla en una zona de reacción con temperaturas bajas como hasta 450°C y con zeolitas cargadas con hidrógeno.

- En conclusión, el proceso de la solicitud es novedoso de acuerdo con el artículo 16 de la Decisión 486.

9.2 Nivel Inventivo (artículo 18 D 486)

- En el estudio de nivel inventivo realizado hasta el momento se encontró que el documento más cercano a la propuesta estudiada era el documento señalado hasta ahora como D3 porque compartía con el proceso de la solicitud el mayor número de elementos, a saber, que era posible la adición de amoníaco e hidrocarburos para la reducción de los gases NO_x y N_2O . No obstante, siguiendo la metodología de problema-solución y considerando los argumentos expuestos por el señor solicitante, se encontró lo siguiente:
 - El problema técnico objetivo es cómo lograr la reducción completa de NO_x y la reducción de N_2O a baja temperatura en gases de proceso libres.
 - La diferencia encontrada entre el proceso de la solicitud en estudio y D3 consiste en dicha reducción completa de NO_x y reducción de N_2O lograda con cantidades de aditivo muy inferior a lo señalado en el arte previo.
 - Dicha diferencia no era evidente de D1 porque en este se espera la permanencia de NO_x como cocatalizador, algo contrario a lo propuesto en el proceso de la solicitud; tampoco era evidente de D2 porque dicha anterioridad no alude a la reducción de NO_x sino solo a la reducción de N_2O ; y tampoco era evidente de D3 porque en este las cantidades de aditivos son superiores y el rendimiento de la reducción es inferior comparando las tablas de resultados de D3 y el proceso de la solicitud.

Dado lo anterior, aunque un técnico de nivel medio versado en la materia está en condiciones de plantearse el problema y de resolverlo de una forma aproximada, no era posible para dicho técnico prever un resultado como el obtenido con el proceso de la solicitud ya que con este se logra una reducción completa de NO_x y una reducción considerable del N_2O .

- En conclusión, el proceso de la solicitud sí tiene Nivel Inventivo de acuerdo con el artículo 18 de la Decisión 486.

9.3 Aplicación Industrial (artículo 19 D 486)

- El proceso señalado en las reivindicaciones de la solicitud estudiada sí puede desarrollarse y reproducirse a nivel industrial.
- En conclusión, el proceso de la solicitud sí tiene Aplicación Industrial de acuerdo con el artículo 19 de la Decisión 486.

- En conclusión, el proceso de la solicitud es novedoso de acuerdo con el artículo 18 de la Decisión 486.

8.2 Nivel Inventivo (artículo 18 D 486)

- En el estudio de nivel inventivo realizado hasta el momento se encontró que el documento más cercano a la propuesta estudiada es el documento señalado hasta ahora como D3 porque comparte con el proceso de la solicitud el mayor número de elementos, a saber, que es posible la adición de amoníaco e hidrocarburos para la reducción de los gases NO_x y NO . No obstante, siguiendo la metodología de problema-solución y considerando los argumentos expuestos por el señor solicitante, se encontró lo siguiente:

- El problema técnico objetivo es cómo lograr la reducción completa de NO_x y la reducción de NO a bajas temperaturas en gases de proceso libres.

- La diferencia encontrada entre el proceso de la solicitud en estudio y D3 consiste en dicha reducción completa de NO_x y reducción de NO lograda con catalizadores de actividad muy inferior a lo señalado en el arte previo.

- Dicha diferencia no es evidente de D1 porque en esta se espera la presencia de NO_x como catalizador, algo contrario a lo propuesto en el proceso de la solicitud; tampoco es evidente de D2 porque dicha actividad no sirve a la reducción de NO_x , sino solo a la reducción de NO ; y tampoco es evidente de D3 porque en esta las catalizadores de actividad son superiores y el rendimiento de la reducción es inferior, comparando las tablas de resultados de D3 y el proceso de la solicitud.

Dado lo anterior, aunque un técnico de nivel medio versado en la materia está en condiciones de plantearse el problema y de resolverlo de una forma aproximada, no era posible para dicho técnico prever un resultado como el obtenido con el proceso de la solicitud ya que con este se logra una reducción completa de NO_x y una reducción considerable del NO .

- En conclusión, el proceso de la solicitud sí tiene Nivel Inventivo de acuerdo con el artículo 18 de la Decisión 486.

8.3 Aplicación Industrial (artículo 19 D 486)

- El proceso señalado en las reivindicaciones de la solicitud estudiada sí puede desarrollarse y reproducirse a nivel industrial.

- En conclusión, el proceso de la solicitud sí tiene Aplicación Industrial de acuerdo con el artículo 19 de la Decisión 486.